

KRYSTALOVÁ MŘÍŽKA – CO S NÍ?

BOHUMIL KRATOCHVÍL

Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
bohupil.kratochvil@vscht.cz

Došlo 12.11.04, přijato 24.3.05

Klíčová slova: krystalová mřížka, prostorová mřížka, krystalová struktura

Úvod

K napsání tohoto příspěvku mě nedávno inspiroval prof. Zdeněk Samec při jedné diskusi na Vědecké radě Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha. Pojem „krystalová mřížka“ se v nesprávných souvislostech objevuje často, a to nejenom v rukopisech autorů publikujících v Chemických listech. Ne, že bych byl tak naivní a myslel si, že od okamžiku uveřejnění tohoto příspěvku začnou všichni autoři používat pojmy „mřížka“ a „struktura“ správně, a omyl bude jednou provždy vyřízen. Navíc tato nomenklaturní chyba není jen českou specialitou, ale „crystal lattice“ je bohužel celosvětovým nešvarem. Zvyk je železná košile a jednou, byť nesprávně, vžitý pojem se jen velmi obtížně vykořeňuje. Pojem „mřížka“, v souvislosti s vnitřní stavbou krystalů, poprvé zavedli krystalografové. V zájmu objektivity je třeba přiznat, že obsah tohoto pojmu se vyvíjel, až získal dnešní přesnou definici (viz dále). Dnešní ustálená definice „mřížky“ by však měla být i širší chemickou obcí respektována a nepřekrucována.

Na téma „krystalová mřížka“ jsem už jeden článek do Chemických listů napsal¹, ale už tak dávno, že si dovoluji znovu uvést celou věc na správnou míru, stručněji a snad výstižněji než tenkrát.

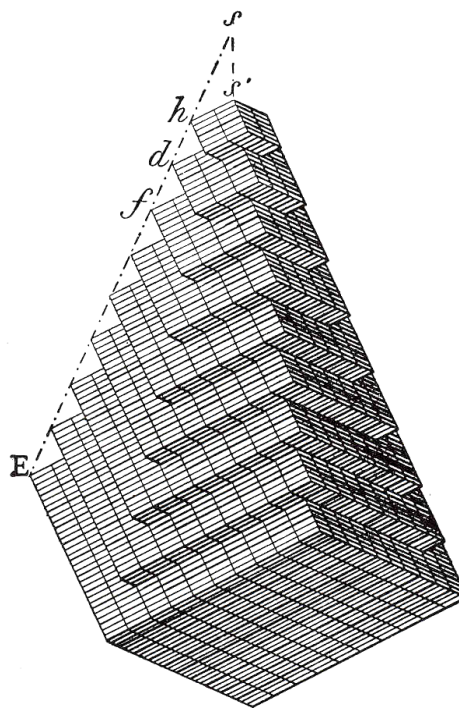
Krystal a RTG difrakce

Počátek uvedeného zmatení pojmů je samozřejmě třeba hledat v historii. Slovo krystal pochází ze starořeckého *krystalos* = kus ledu, z kmene *kryos* = mráz. Staří Řekové tak nazývali křišťál (čirá odrůda křemene), protože se domnívali, že je to navěky zkamenělý led. Časem se pojem krystal rozšířil i na ostatní minerály pravidelných geometrických tvarů s lesklými plochami.

Mnohem později se badatelé začali zamýšlet nad vnitřním uspořádáním krystalů. Prvním byl René Just Haüy, který v roce 1784 popsal vnější tvar krystalů jako důsledek jejich vnitřní stavby (*Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*). Haüyovy „molécules intégrantes“ byly vlastně nepatrné cihličky (dnes elementární buňky), jejichž různým poskládáním vznikaly různé krystalové tvary (obr. 1). Tak se poprvé objevil zárodek myšlenky prostorové mřížky, ač Haüy tento pojem výslovně nepou-

žil. Dalším mezníkem ve vývoji pojmu „mřížka“ byl rok 1850 (62 let před prvním experimentem odhalujícím vnitřní strukturu krystalů), kdy Auguste Bravais publikoval teoretickou práci: *Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace*². Tato práce je považována za první přesnou formulaci mřížkové koncepce v krystalografii. Bravais geometricky odvodil, že body mohou být v prostoru, vzhledem k symetrii, rozmístěny pouze 14 způsoby. Další pokrok a rozpracování mřížkové koncepce je spojeno se jmény pánů Weisse, Whewella, Grassmanna, Seebera, Millera, Hessela, Kupffera, Neumanna, Frankenheima, Fjodorova, Schönfliese, Barlowa, Sohnckeho, Gadolina a Grotha a bylo by neslušné je nezmínit.

Postupně se dostáváme k prvnímu experimentu na krystalové struktuře. Píše se rok 1912. Na scénu vstupuje šlechtic Max Theodor Felix von Laue se svými asistenty W. Friedrichem a P. Knippingem. O co tenkrát šlo? Nedávno předtím, v roce 1895, objevil Wilhelm Konrad Röntgen svoje slavné paprsky, o kterých se stále nevědělo, zda jsou povahy vlnové nebo korpuskulární. Laue³ se z prací Arnolda Sommerfelda poučil, že RTG záření by mělo mít střední vlnovou délku řádu 1 Å, a geniálně ho napadlo (po diskusi s P. P. Ewaldem), že pokud jsou rentgenové paprsky vlny, tak jejich vlnová délka by měla být řádově shodná s předpokládanými vzdálenostmi dotýkajících se rovnoběžnostěnů obsazených atomy – viz Haüyova představa. Lépe řečeno se vzdálenostmi rozptylujících center (atomů) v krystalu. Při ozáření krystalu RTG paprsky by tedy mělo dojít k ustálenému difrakčnímu jevu, protože difrakční systém bude v tomto případě dostatečně



Obr. 1. Haüyova představa vnitřní stavby krystalů

jemný. Krystal by se tedy vůči RTG paprskům měl chovat jako difrakční mřížka, stejně jako viditelné světlo difraktuje na rytých optických mřížkách (deska z reflektujícího materiálu, do níž jsou velmi přesně vyryty identické ekvidistantní vrypy). Jev optické difrakce byl znám již od dob Leonarda da Vinciho a vysvětlen Augustinem Jeanem Fresnelem v roce 1818.

Laeho hypotézu úspěšně experimentálně potvrdili Friedrich a Knipping na krystalu sulfidu zinečnatého. Po ozáření se na vyvolané fotografické desce umístěné za krystalem objevila soustava pravidelně uspořádaných difrakčních skvrn (difrakční obraz), zobrazující vnitřní symetrii krystalu. Doplňme pouze, že difrakční obraz je výsledkem násobného interferenčního jevu RTG paprsků rozptýlených na krystalu, kdy rozptýlená energie se zesílí pouze v určitých směrech.

A tím jsme se dostali k jádru věci: **analogií optické mřížky je krystalová mřížka**. Nekrystalografové si to tak přebírali a bohužel krystalografové jim k tomu nechtěně nahráli. Od dob Laeho je tedy „krystalová mřížka“ používána nekystalografy jako výstižné označení pro vnitřní strukturu krystalů. Obsah těchto pojmů se však v krystalografii vyvíjel jinak.

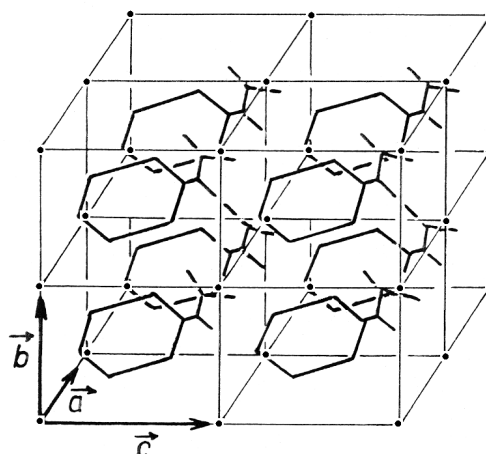
Prostorová mřížka a krystalová struktura

Bravais vymezil pojmu „prostorová mřížka“ pravidelné uspořádání bodů v prostoru. Definitivně řečeno, prostorová mřížka je množina bodů, z nichž každý má stejně orientované okolí. Takových množin, které tuto definici vzhledem k možné symetrii splňují, je pouze 14 (14 Bravaisových mřížek).

Fyzikální realitou je krystalová struktura. V nultém přiblížení hovoříme o tzv. ideální krystalové struktuře (ideálním krystalu), která je nekonečná a trojrozměrně periodická. Abychom si zjednodušili popis ideální krystalové struktury, zavedeme pojem „hmotné báze“, jako nejjednoduššího strukturálního motivu pro danou strukturu. Hmotnou bázi je např. jeden atom (u krystalů kovů), skupina atomů, molekula, několik molekul, až např. 10^5 atomů (u krystalů biomakromolekul). Pravidelným trojrozměrným a nekonečným opakováním hmotné báze vybudujeme ideální krystalovou strukturu. Při popisu geometrie ideální krystalové struktury aproximujeme hmotnou bázi jedním mřížkovým bodem neboli uzlem. Myšlenkovou abstrakcí lze tedy ideální krystalovou strukturu rozložit na prostorovou mřížku, kde každý uzel reprezentuje jednu hmotnou bázi, vždy stejně orientovanou (obr. 2)

ideální krystalová struktura = prostorová mřížka + hmotná báze.

V prostorové mřížce jsou všechny uzly ekvivalentní a z každého můžeme vést množinu translačních vektorů. Z této množiny stačí, pro jednoznačný popis prostorové mřížky a tudíž i ideální krystalové struktury, vybrat tři nekomplanární základní vektory *a*, *b*, *c*, tzv. základní translace, které určují tvar základního rovnoběžnostěnu – elementární buňky.



Obr. 2. Krystalová struktura (trojrozměrné uspořádání molekul) a přes ní přeložená prostorová mřížka (abstraktní množina bodů); každý bod (uzel) reprezentuje jednu molekulu

Pojem „elementární buňky“ je již každému znám a nemá cenu pokračovat ve vysvětlování základů krystalografie⁴. Vraťme se však k meritu věci. Pro krystalografy je fyzikální realitou krystalová struktura, zatímco prostorová mřížka je myšlenkovou abstrakcí. V této souvislosti pojem „krystalová mřížka“ nemá krystalografické vysvětlení. Nekrystalografové, houfně používající spojení „krystalová mřížka“, tím zajisté myslí „krystalovou strukturu“. A to je vše, co jsem chtěl napsat.

Omlouvám se všem čtenářům, na které by tento článek snad dělal dojem poučování nebo vyvyšování krystalografů nad ostatní chemickou komunitou. Pouze si hájím pojmovou čistotu svého teritoria.

Tato práce byla podpořena fondem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy MSM 6046137302.

LITERATURA

1. Kratochvíl B.: Chem. Listy 74, 1009 (1980).
2. Bravais A.: J. École Polytech. (Paris) 19, 1 (1850).
3. Laue M. von, v knize: *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Henry N., Lonsdale K., ed.), Vol. I., str. 1. The Kynoch Press, Birmingham 1952.
4. Hammond Ch.: *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 2. vyd. Oxford University Press, New York 2001.

B. Kratochvíl (Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): **Crystal Lattice – What with it?**

The article is aimed at eliminating the years-long incorrect interpretation of the term „crystal lattice“ in chemistry. The difference between terms „crystal structure“ and „space lattice“ in Bravais’s concept is explained.